Beiträge zur Kenntnis heterogener Reaktionen.

Bestimmungen von Reaktionsgeschwindigkeiten.

A. Platinkatalyse des H_2O_2.

B. Auflösung von Cu in Jod enthaltenden Kaliumjodidlösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

von

Harry Heymann

aus Charlottenburg.

Tag der Promotion: 30. März 1911.

BERLIN.

1911.

200

Referenten:

Prof. Dr. Nernst Prof. Dr. Gabriel

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0064

Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.

Die erste Theorie für eine heterogene Reaktionsgeschwindigkeit gegeben zu haben, ist das Verdienst von Noyes und Whitney[1]). Sie zeigten, dass die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in jedem Augenblick proportional ist der Differenz der Sättigungskonzentration und der Konzentration in der Aussenlösung. Sie nehmen an, dass an der Grenzfläche sich immer eine gesättigte Lösung befindet, und diese gesättigte Lösung in die Aussenlösung diffundiert. Nernst[2]) zeigte sodann, dass sich diese Theorie auf alle Reaktionen in heterogenen Systemen anwenden lässt, wenn man annehmen kann, dass das Gleichgewicht an der Trennungsschicht zwischen zwei Phasen mit praktisch unendlich (d. h. im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit) grosser Geschwindigkeit sich einstellt. Durch Versuche von Brunner[3]) wurde diese Theorie bestätigt.

Die Theorie wird an späterer Stelle noch genau zu erörtern sein; vorerst sei eine kurze Uebersicht über neuere Arbeiten heterogener Reaktionen gegeben. Zwei Untersuchungsmethoden sind vor allem angewandt worden. Die eine Methode besteht darin, dass an einer ruhenden Fläche, an der die Reaktion erfolgt, die Lösung durch Rühren vorbeigeführt wird, die andere Methode bedient sich kleiner Teilchen, die die ganze Lösung erfüllen; um eine gleichmässige Verteilung der Teilchen

---

[1]) Z. f. Phys. Ch. 23 (1897) S. 689.
[2]) Z. f. Phys. Ch. 47 (1903) S. 52; Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 578.
[3]) Diss. Göttinger 1903; Z. f. Ph. Ch. 47 (1903) S. 52.

zu erzielen, wird die Lösung geschüttelt. Nach der ersten Methode — wir wollen sie Makroreaktion nennen — sind die Versuche von Bredig und seinen Schülern, ferner Brunner[1], Tolloczko[2] und vielen anderen Autoren ausgeführt worden, die zweite Methode — wir wollen sie Mikroreaktion nennen —, die ja für kolloidale Lösungen allein möglich, ist hauptsächlich von Bredig[3] und seinen Schülern und Marc[4] angewandt worden. In den meisten Fällen der untersuchten heterogenen Systeme (wir wollen Reaktionen, in denen die Gasphase vorkommt, beiseite lassen) wurde festgestellt, dass der beobachtete Vorgang einer Gleichung erster Ordnung entspricht. Eine Gleichung erster Ordnung müssen wir nun auch erhalten, wenn wir es, wie die Theorie es verlangt, mit einem Diffusionsvorgang zu tun haben. Nun findet jedoch Marc[5], dass die Kristallisation von K_2SO_4, sowohl im Mikro-, wie im Makrosystem, unterhalb 10° einer Gleichung zweiter Ordnung entspricht. Schon bei 17° ergaben die Versuche eine Gleichung erster Ordnung. Die Auflösung blieb auch bei tiefen Temperaturen normal. In neuerer Zeit hat Tolloczko[6] in Gemeinschaft mit Tokarski Versuche ausgeführt, die das von der Theorie erwartete Resultat ergaben, dass bei $CuSO_4.5H_2O$ die Kristallisation gleich der Auflösungsgeschwindigkeit ist. Versuche von Spring[7] hatten gezeigt, dass beim Schwerspat die Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen, je nach der Richtung der Flächen, in welcher die Auflösung erfolgt, verschieden ist. Dieses Resultat konnte Tolloczko[8] für Gips bestätigen.

Nachdem wir so eine kurze Uebersicht über einige neuere Arbeiten über die Kristallisationsgeschwindigkeiten und Auf-

---

[1]) l. c.

[2]) Z. f. Phys. Ch. 35 (1900) S. 283.

[3]) Anorg. Fermente.

[4]) Z. f. Phys. Ch. 61 (1908) S. 385, 67 (1909) S. 470, 68 (1909) S. 104; Z. f. Elektrochem. 15 (1909) S. 679.

[5]) Z. f. Phys. Ch. 73 (1910) S. 685.

[6]) Kosmos 35; Radziezewski-Festband S. 662–674.

[7]) Z. f. Phys. Ch. 2 (1888) S. 13.

[8]) Kosmos 35; Radziezewski-Festband S. 619–661.

lösungsgeschwindigkeiten von Kristallen gegeben haben, wollen wir noch einige neuere Arbeiten anführen, die sich mit heterogenen chemischen Reaktionen beschäftigen. Jablcynski[1]) untersuchte den durch platiniertes Platin katalysierten Vorgang,

$$Cr^{\cdots} + H^{\cdot} - Cr^{\cdots} + H,$$

Denham[2]) die Platinkatalyse von Titanosalzen,

$$Ti^{\cdots} + H^{\cdot} - Ti^{\cdots} + H,$$

W. Palmaer[3]) teils in Gemeinschaft mit Ericson Auren die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren, van Name und Edgar[4]) die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in gelösten Hallogenen und Espil[5]) die Auflösungsgeschwindigkeit von Selen in Kalilauge.

Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes ist besonders von Bredig und seinen Schülern untersucht worden. Zahlreiche Untersuchungen über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch kolloidale Metalle wurden von seinen Schülern ausgeführt. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch platiniertes Platin studierte Teletow[6]). Aus den gefundenen Reaktionskonstanten konnte er nach der Theorie von Nernst, der Annahme, dass die Konzentration des Wasserstoffsuperoxydes an platiniertem Platin gleich Null ist, die Diffussionsschichtdicke berechnen.

Nernst[7]) und Merriam haben gezeigt, dass der Reststrom ein reiner Diffusionsvorgang ist und dass aus der Grösse des Reststromes sich die Dicke der Diffusionsschicht berechnen lässt.

In der folgenden Arbeit soll nun neben der Zersetzungsgeschwindigkeit diese Diffusionsschichtdicke, d. i. die Dicke der Schicht, in der sich die Reaktion abspielt, experimentell bestimmt werden. Aus diesen beiden Werten können wir den

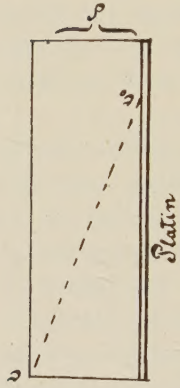
---

[1]) Diss. Freiburg-Schweiz 1908; Z. f. Phys. Ch. 61 (1908) S. 748.
[2]) Z. f. Phys. Ch. 72 (1909) S. 644.
[3]) Z. f. Phys. Ch. 39 (1902) S. 1; 45 (1903) S. 182; 56 (1906) S. 689.
[4]) Z. f. Phys. Ch. 73 (1910) S 97.
[5]) Bull. soc. Chim. de France (4) 7 (1910) S. 155—58.
[6]) Diss. Heidelberg, 1906.
[7]) Z. f. Phys. Chem. 53 (1905) S. 235.

Diffusionskoeffizienten des diffundierenden Stoffes z. B. des Wasserstoffsuperoxydes berechnen. Dieser Wert soll sodann mit dem direkt zu bestimmenden Diffusionskoeffizienten verglichen werden.

Theoretischer Teil.

Nach der oben erwähnten Theorie können wir die heterogene Reaktion der H_2O_2-Zersetzung gleichsetzen der Diffusion, wir wollen jedoch einmal annehmen, dass am Platin, dessen Oberfläche O qcm sei, die H_2O_2-Konzentration c_0 herrscht (d. h. die Reaktion soll nicht unendlich rasch im Vergleich zur Diffusion verlaufen), c sei die Konzentration in der Aussenlösung, δ die Dicke der Schicht in cm und D der Diffusionskoeffizent des H_2O_2 in absolutem Masse. Das Konzentrationsgefälle ist dann $\frac{c - c_0}{\delta}$; in der Zeit dt diffundieren dann $\frac{c - c_0}{\delta} . O . D . dt$ Mole, und in dieser Zeit werden d $(cV) = V . dc$ Mole zersetzt, wenn V das konstante Volumen der Lösung bezeichnet. Zersetzte Menge = hindiffundierten Menge



1. $$- V . dc = \frac{c - c_0}{\delta} O . D . dt$$

Die rein chemische Reaktion, die also nur direkt am Katalysator, in dem gestrichelten Raum der Figur, sich abspielt, können wir formulieren als Reaktion in homogenem System

2. $$- \frac{dc}{dt} = \frac{O}{V} . k . {c_0}^x$$

In dieser Formel ist k die chemische Reaktionskonstante und x gleich 1, 2, 3 usw. zu setzen, je nachdem wir es mit einer Reaktion erster, zweiter, dritter usw. Ordnung zu tun haben.

Betrachten wir zuerst eine monomolekulare chemische Reaktion.

Wenn wir den Wert von c_0 aus Gleichung (2) in Gleichung (1) einsetzen, so finden wir

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{O \cdot D}{\delta \cdot V} \cdot \left(c + \frac{dc}{dt} \frac{V}{O \cdot k} \right)$$

3. $$-\frac{dc}{dt} = \frac{O}{V} \cdot \frac{D}{\delta \left(1 + \frac{D}{\delta k} \right)} c .$$

Ist nun die chemische Reaktion im Verhältnis zur Diffusion sehr gross, wird also k sehr gross, so wird das Glied $\frac{D}{\delta k} = O$, und wir erhalten die einfache Form

4. $$-\frac{dc}{dt} = \frac{O}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot c$$

die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante also gleich $\frac{D}{\delta}$. Die Annahme, dass k, d. i. die chemische Reaktionskonstante sehr gross, bedingt auch, dass c_0 die Konzentration am Katalysator sehr klein, gleich Null sei. Wir müssen also aus Gleichung (1) mittels dieser Annahme Gleichung (4) erhalten, was auch der Fall ist.

Bezeichnet man die Konzentration zurzeit O mit a, zurzeit dt mit $a - x$, so erhält man durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (3)

$$\frac{dx}{a - x} = -\frac{O}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D}{k\delta}} dt$$

durch Intregration findet man

$$\ln a - x = -\frac{O}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D}{k \cdot \delta}} \cdot t + C$$

für die Zeit O wird $C = \ln a$, setzen wir diesen Wert für C ein, so finden wir

$$\ln \frac{a}{a - x} = \frac{O}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D}{k \cdot \delta}} t.$$

Die Reaktionskonstante k' in absolutem Masse ist also

$$k' = \frac{\frac{D}{\delta} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D}{k \cdot \delta}}}{1 + \frac{D}{k \cdot \delta}} = \frac{V}{O \cdot t} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{2{,}3 \cdot V}{O \cdot t} \cdot \lg \frac{a}{a - x}$$

Erfolgt die chemische Reaktion sehr rasch im Verhältnis zur Diffusion, so wird

$$k = \frac{D}{\delta} = \frac{2{,}3 \cdot V}{O \cdot t} \cdot \lg \frac{a}{a - x}$$

Diese Formel können wir expermentiell prüfen, wenn uns der Diffusionskoeffizient D und die Diffusionsschichtdicke δ bekannt ist. Die Bestimmung dieser Grössen soll später besprochen werden.

Würden jedoch die Grössen der Gleichung nicht Genüge leisten, so würde im Falle einer monomolekularen Reaktion die Reaktionskonstante der Diffusion

$$k' = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D}{k \cdot \delta}}$$

und aus dieser Gleichung liesse sich die chemische Reaktionkonstante k der monomolekularen Reaktion berechnen.

$$k = \frac{D \cdot k'}{D - k' \cdot \delta}$$

Auch für bimolekulare Reaktionen wollen wir die Rechnung durchführen. Wir haben die Gleichungen

1. $$-\frac{dc}{dt} = \frac{O}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot (c - c_0)$$

Gleichung (2) lautet für bimolekulare Reaktionen

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{O}{V} \cdot k \cdot c_0^2$$

Aus (1) finden wir

$$c_0^2 = \left(\frac{dc}{dt} \cdot \frac{\delta \cdot V}{O \cdot D} + c\right)^2$$

2. $$\text{gibt } c_0^2 = -\frac{dc}{dt} \cdot \frac{V}{O \cdot k}$$

$$-\frac{V}{O \cdot k} \cdot \frac{dc}{dt} = \left(\frac{\delta \cdot V}{O \cdot D}\right)^2 \left(\frac{dc}{dt} + c \cdot \frac{O D}{\delta \cdot V}\right)^2$$

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)^2 + \left(\frac{2c \cdot O \cdot D}{\delta \cdot V} + \frac{O D^2}{k \cdot \delta^2 \cdot V}\right) \frac{dc}{dt} + \frac{c^2 \delta^2}{\delta^2 \cdot V^2} \cdot c^2 = O.$$

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{OD}{\delta \cdot V} c - \frac{OD^2}{2k \cdot \delta^2 \cdot V} \sqrt{\frac{O^2 \cdot D^4}{4k^2 \cdot \delta^4 \cdot V^2} + \frac{O^2 \cdot D^3}{V^2 \cdot \delta^3} \cdot \frac{1}{k}}$$

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{OD^2}{2k \cdot \delta^2 \cdot V} \cdot \left(\frac{2k \cdot \delta}{D} \cdot c + 1 \mp \sqrt{\frac{1 + 4\delta \cdot k}{D} \cdot c} \right)$$

Setzen wir nun $\frac{OD^2}{2k \cdot \delta^2 \cdot V} = a$ und $\frac{2k \cdot \delta}{D} = b$, so erhalten wir

$$\frac{dc}{dt} = -a \left(bc + 1 \mp \sqrt{1 + 2bc} \right)$$

und setzen wir nun $\sqrt{1 + 2bc} = y$

$$\text{dann ist} \quad y^2 = 1 + 2bc$$
$$2y \cdot dy = 2b \cdot dc$$
$$dc = \frac{y}{b} \cdot dy$$

Setzen wir diesen Wert in obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{ab}{y} \left(\frac{y^2 - 1}{2} + 1 \mp y \right) = -\frac{ab}{2y} \cdot (y \mp 1)^2$$

$$dt = -\frac{2y \cdot dy}{ab\,(y \mp 1)^2}$$

$$t = -\frac{2}{ab} \int \frac{(y \mp 1)}{(y \mp 1)^2} \cdot dy \pm \frac{dy}{(y \mp 1)^2}$$

$$t = -\frac{2}{ab} \left[\ln (y \mp 1) \pm \frac{1}{y \mp 1} \right] + c$$

Setzen wir die Werte für a, b und y wieder ein, so finden wir,

wenn c_1 die Konzentration zurzeit 0

c_2 „ „ „ t

$$\frac{2V \cdot \delta}{\ldots \cdot D} \cdot \left[\ln \frac{\sqrt{4k \cdot \frac{\delta}{D} c_1 + 1} \mp 1}{\sqrt{4k \cdot \frac{\delta}{D} c_2 + 1} \mp 1} \mp \frac{1}{\sqrt{4k \cdot \frac{D}{\delta} c_1 + 1} \mp 1} \mp \frac{1}{\sqrt{4k \cdot \frac{\delta}{D} c_2 + 1} \mp 1} \right]$$

Wenn wir es mit einer Reaktion von sehr grosser Geschwindigkeit zu tun haben, also $k = \infty$ wird, so wird das zweite und dritte Glied der Gleichung $= 0$. Die unter dem Wurzelzeichen stehende Eins und die Additionseins im Zähler und Nenner verschwinden im Verhältnis zu dem k Gliede.

Man findet also

$$t = \frac{2V \cdot \delta}{O \cdot D} \ln \frac{\sqrt{4k \cdot \frac{\delta}{D} c_1}}{\sqrt{4k \cdot \frac{\delta}{D} c_2}} = \frac{V \cdot \delta}{O \cdot D} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

also

$$\frac{D}{\delta} = \frac{2{,}3 \cdot V}{O \cdot t} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

eine Gleichung, die gleichbedeutend ist mit der, die wir oben gefunden haben, und die wir natürlich auch in diesem Falle erhalten, wenn wir in Gleichung (1) $c_0 = 0$ setzen, was eine Folge von $k = \infty$ ist.

Wir haben oben gesehen, dass, wenn die Voraussetzung, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit nur durch die Diffusion bedingt wird, und die chemische Reaktion im Verhältnis zur Diffusion sehr gross ist, zutrifft, die im absoluten Masse gemessene Reaktionskonstante gleich ist dem Quotienten aus dem Diffusionskoeffizienten D und der Diffusionsschichtdicke δ

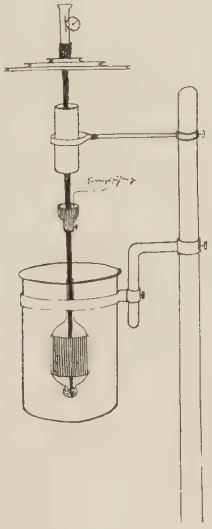
$$k' = \frac{D}{\delta}.$$

In folgendem soll über Versuche berichtet werden, die es gestatten, diese drei Werte einzeln zu bestimmen. Von Wichtigkeit ist natürlich, dass in den zu vergleichenden Versuchen und auch während des einzelnen Versuches, der bei Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit längere Zeit dauert, die Diffusionsschichtdicke wohl definiert und konstant bleibt. Dies kann man durch Konstanz des Rührens leicht erreichen. Mit Aenderung der Rührgeschwindigkeit ändert sich δ sehr stark, also muss, wenn die Diffusion die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System bestimmt, diese auch durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit stark, und zwar entsprechend beeinflusst werden.

Experimentieller Teil.

A) Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung an platiniertem Platin.

Zu den Versuchen wurde folgende Anordnung benutzt. Ein 0,01 mm starkes Platinblech wurde zu einem Hohlzylinder zusammengeschweisst, ein Platindraht angeschweisst und der Platinzylinder auf ein beinahe gleich weites Glasrohr aufgeschmolzen. Das Glasrohr verjüngt sich bei den grösseren Elektroden in ein kugelförmiges, mit Quecksilber gefülltes Gefäss, in das der angeschweisste Platindraht taucht. Anderseits ist an das Glasrohr ein Glasrohr angesetzt, in das genau die



rotierende Messingachse passt. Das Glasrohr wurde mit Siegellack auf der Achse befestigt. Auf der freien Messingachse ist eine mit Quecksilber gefüllte Metallmanschette festgeschraubt, die zur Stromzuführung dient. Der obenerwähnte, kugelförmige, mit Quecksilber gefüllte Ansatz hat den Zweck, zu verhindern, dass bei starker Rotation der Kontakt unterbrochen wird. Zur

Rührung wurde ein Heissluftmotor benutzt die Rührgeschwindigkeit, die öfters kontrolliert und reguliert werden musste, wurde an einem Tourenzähler abgelesen; sie blieb meistens bis auf 1—2 % konstant. Aenderte sich die Rührgeschwindigkeit stärker als um 4%, so wurde der Versuch verworfen. Als Reaktionsgefäss wurde ein mittels eines Messingringes an einem Stative befestigtes Becherglas benutzt, das in ein Wasserbad tauchte, dessen Temperatur durch Regulieren des Zu- und Abflusses auf $^1/_5{}^0$ sehr gut konstant gehalten werden konnte.

Mit Hilfe der Gleichung (6) $k' = \frac{2{,}3 \cdot V}{O \cdot t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$

können wir die Reaktionskonstante k' in absolutem Masse berechnen, wenn wir V in ccm, die Oberfläche O in qcm und die Zeit t in Sekunden ausdrücken, wir finden dann für k' wie zu erwarten, die Grösse $\frac{cm}{sec}$, die Grössenordnung einer Geschwindigkeit. a und a—x die Konzentrationen des H_2O_2 zur Zeit O und zur Zeit t finden wir durch Titration in saurer Lösung mittels $KMnO_4$

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Die Platinierung des Platin wurde um einen gleichmässigen Platinüberzug zu erzielen, bei rotierender Elektrode in einer zirka 3%igen Platinchloridlösung, die mit einer Spur Bleiacetat versetzt war, mit einer Stromdichte von ungefähr 0,03 $\frac{Amp.}{cm^2}$ während 10—20 Minuten ausgeführt, bei dieser Stromstärke tritt ganz geringe Bläschenbildung ein: obwohl die Platinierung sehr sorgfältig ausgeführt wurde und bei neuen Versuchen in genau derselben Weise erfolgte, gelang es nicht, reproduzierbare Werte zu erhalten, auch fiel die berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in den einzelnen Versuchsreihen. Es würde zu weit führen, über alle meine vergeblichen Versuche zu berichten; ich änderte den Strom, Konzentration der Lösung, platinierte bei ruhender Elektrode, reproduzierbare Zahlen erhielt ich nicht. Schliesslich fand ich, dass die verfehlten Versuche ihre Ursache darin hatten, dass Teilchen des niedergeschlagenen Platin durch die bei der Wasserstoff-

superoxydzersetzung gebildeten Sauerstoffblasen losgerissen wurden und ihrerseits neben der Platinoberfläche in der Lösung katalytisch wirkten. Man muss also dafür sorgen, dass die nur locker haftenden Platinteilchen vor der Benutzung des Platin zur Wasserstoffsuperoxydzersetzung entfernt werden. Dies erreichen wir leicht, wenn wir ebenfalls Gasentwicklung am Platin erzeugen. Ich polarisierte das Platin kathodisch in schwefelsaurer Lösung, bis Wasserstoffentwicklung auftrat. Das so vorbehandelte Platin gab recht gut reproduzierbare Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffsuperoxydzersetzung.

t	V	c	R	k'
Zeit in Minuten zwischen zwei aufeinander folgende Bestimmungen	ccm	Anzahl der ccm $\frac{n}{40}$ $KMnO_4$ lösung, die zur Titration von 5 ccm H_2O_2 lösung gebraucht wurden	Rührgeschw. Anzahl der Umdrehungen pro Minute	Reaktionskonstante
0	210	73,37	200	0,00340
4	205	72,21	205	0,00401
7	200	69,82	205	0,00353
10	195	66,85	202	0,00372
16	190	62,00	206	0,00337
16	185	57,81	203	0,00360
15	180	53,79	203	0,00333
20	175	49,08	200	0,00314
31	170	42,78	202	0,00297
26	165	38,22	200	0,00299
34	160	32,80	200	0,00288
46	155	26,71	204	0,00282
58	150	20,59		

In folgenden Tabellen seien, der besseren Uebersicht wegen, nur die gefundenen k Werte für die verschiedenen Rührgeschwindigkeiten zusammengestellt. Vor jedem Versuche wurde neu platiniert und mit Wasserstoff beladen. Einige Versuche wurden mit Wasserstoffbeladung ausgeführt, bei

andern wurde das Platin noch bei starker Gasentwicklung mit Sauerstoff beladen; nur in den letzteren Fällen erhielt man eine gute Konstanz für die k Werte, jedoch fielen auch hierbei die k Werte. Die Konstanz, also die höheren k Werte, konnten, wie schon Teletow[1]) gezeigt hatte, wiedererhalten werden, wenn man das Platin mit sehr heisser, konzentrierter Schwefelsäure behandelte. Das Platin wird wohl durch den Einfluss des H_2O_2, richtiger gesagt durch den aus dem H_2O_2 gebildeten Sauerstoff an der Oberfläche oxydiert, und das so entstandene Platinoxyd durch heisse, konzentrierte Schwefelsäure gelöst. Bemerkt sei, dass manchmal auch bei H_2 Beladung dieselben Werte für k gefunden wurden, die man mit O_2 Beladung erhielt.

R = 200 t = 18,0°

mit H_2 beladen		mit O_2 beladen			
0,00370	0,00374	0,00308	0,00317	0,00305	0,00291(?)
0,00353	0,00380	0,00298	0,00310	0,00314	0,00334(?)
0,00355	0,00378	0,00303	0,00315	0,00329	0,00328
0,00360	0,00368	0,00293	0,00309	0,00314	0,00319
0,00334	0,00356	0,00289	0,00304	0,00317	
0,00314	0,00330	0,00290	0,00286	0,00308	
0,00297	0,00336	0,00284	0,00294	0,00299	
0,00299	0,00344	0,00274	0,00286	0,00292	
0,00288	0,00320	0,00284	0,00289	0,00294	
0,00282	0,00317		0,00272	0,00291	

Mittelwerte

0,00360	0,00375				
		0,00303	0,00313	0,00316	0,00318
		0,00283	0,00289	0,00294	

[1]) l. c.

R = 300 t = 18,0°

mit H_2 vorbeladen		mit O_2 vorbeladen	
0,00503	0,00461	0,00417	0,00407
0,00497	0,00399	0,00402	0,00417
0,00447	0,00405	0,00390	0,00407
0,00442	0,00396	0,00402	0,00418
0,00451	0,00385	0,00403	0,00379
0,00406	0,00377	0,00374	0,00386
0,00421	0,00354	0,00371	0,00374
0,00422	0,00373	0,00373	0,00392
0,00389	0,00352	0,00360	
0,00405	0,00344	0,00351	
0,00411	0,00339		
0,00417	0,00350		
0,00369			

Mittelwerte

0,00503	0,00461		
0,00410	0,00400	0,00405	0,00410
	0.09372	0,00373	0,00382

R = 400 t = 18,0°

mit H_2 beladen				mit O_2 beladen			
0.00525	0,00600	0,00578	0,00448	0,00442	0,00445	0,00430	
0,00495	0,00597	0,00578	0,00443	0,00470	0,00477	0,00483	
0,00513	0,00572	0,00525	0,00475	0,00461	0,00464	0,00432	
0,00464	0,00546	0,00535	0,00458	0,00453	0,00438	0,00467	
0,00458	0,00529	0,00504	0,00430	0,00447	0,00463	0,00453	
0,00446	0,00505	0,00505	0,00435	0,00442	0,00450	0,00433	
0,00433	0,00486	0,00485	0,00444	0,00412	0,00445	0,00424	
		0,00484	0,00427	0,00403		0,00404	
		0,00453	0,00422	0,00410		0,00424	
		0,00433		0,00400		0,00417	
						0,00405	

Mittelwerte

0,00525	0,00599	0,00578				
			0,00456	0,00455	0,00454	0,00453
				0,00406		0,00413

R = 500 t = 18,0°

0,00684	0,00607	0,00583	0,00517	0,00424
0,00615	0,00553	0,00603	0,00521	0,00477
0,00599	0,00513	0,00511	0,00512	0,00434
0,00568	0,00514	0,00499	0,00515	0,00453
0,00568	0,00531	0,00567	0,00516	0,00469
0,00549	0,00486	0,00555		0,00427
	0,00508	0,00503		0,00426
0,00509	0,00524	0,00526		0,00440
0,00510		0,00485		0,00415
0,00512				0,00383*
0,00475				
0,00452				

Mittelwerte

0,00684	0,00607	0,00593		
	0,00513	0,00527	0,00516	
				0,00445

Die folgende Tabelle enthält unter I die höchsten gefundenen Werte der Reaktionskonstante k' für die verschiedenen Rührgeschwindigkeiten; unter II die Mittelwerte der Reaktionskonstante des mit O_2 beladenen Platin ebenfalls für die verschiedenen Rührgeschwindigkeiten.

R	I	II
200	0,00377	0,00312
300	0,00503	0,00406
400	0,00599	0,00455
500	0,00684	0,00516

Wir finden ferner folgende Werte der Reaktionsgeschwindigkeit, die wohl einem Platinoxyd zukommen, das

ebenfalls, wenn auch nur in geringerem Grade, Wasserstoffsuperoxyd katalysiert.

R = 200	R = 300	R = 400	R = 500
0,00292	0,00326	0,00410	0,00445

In folgender Tabelle sind die gefundenen drei k Werte zusammengestellt

R:	200	300	400	500
höchster k Wert	0,00377	0,00503	0,00599	0,00684
1. konstanter k Wert	0,00312	0,00406	0,00455	0,00516
2. konstanter k Wert	0,00292	0,00376	0,00410	0,00445

Die Bedeutung dieser erhaltenen verschiedenen Werte wollen wir später bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten besprechen.

Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxydes an anodisch polarisiertem, platiniertem Platin.

Legte man an platiniertes Platin eine anodische Spannung während 10 Minuten an und untersuchte die Geschwindigkeit der H_2O_2 Zersetzung während einer möglichst kleinen Zeit, so fand man, dass k kleiner war, jedoch rasch stieg und den normalen Wert der mit O_2 beladenen Elektrode annahm[1]). In den folgenden Versuchen wurden 40 ccm $\frac{1}{1}$ H_2SO_4 polarisiert und zu dieser Lösung nach Unterbrechung des Stromes 10 ccm einer sehr verdünnten H_2O_2 Lösung, dessen Titer bestimmt war, zu einer bestimmten Zeit zugefügt und nach Verlauf einer festgestellten Zeit die Gesamtlösung titriert. Grosse Genauigkeit konnte bei diesen Versuchen nicht erhalten werden. Die Werte, die man bei gleicher und gleich langer Vorpolarisation erhielt, differierten bis 25 % voneinander. In folgender Tabelle sind die besten Zahlen wiedergegeben

[1]) cf. Weigert, Z. f. Phys. Ch. 60 (1907) S. 541.

Potential gegen die H_2 Elektrode	k	
1,5 volt	0,0038	
1,8 „	0,0028	(R = 300; t = 18,0)
2,0 „	0,0017	

während bei derselben Rührgeschwindigkeit ohne angelegte Spannung

$$k = 0{,}0040$$

war. Anodisch polarisiertes, platiniertes Platin würde also gut zur Prüfung der im Anfange dieser Arbeit entwickelten Gleichungen dienen können, wenn wir, wie hier, es mit Vorgängen zu tun haben, bei denen es sich um einen in homogener Phase nicht sehr rasch verlaufenden Prozess handelt, wenn also die Diffusion nicht allein der massgebende Faktor des Prozesses ist. Doch die Ungenauigkeit der Versuche, die daher kommt, dass man nicht dauernd das Potential anlegen kann (es würde dann durch den Strom alles hindiffundierende H_2O_2 zersetzt werden), und in den Versuchen also die gefundenen Zahlen nur Höchstwerte darstellen. Ich führte zwar Versuche bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten aus, doch waren, wie schon oben erwähnt, die Resultate zu ungenau, um die früher entwickelten Formeln auf diese Versuche anwenden zu können.

Messungen an grauem Platin.

Zu den Versuchen mit grauem Platin benutzte ich ein auf Glas aufgeschmolzenes Platinblech von einer Oberfläche von 24 qcm, das platiniert und sodann ausgeglüht wurde.

Anodische Vorbeladung hemmte die Reaktion, wie folgende Tabelle zeigt

Spannung gegen die Normalwasserstoffelektrode	k	
1,7 volt	0,0028	
1,8 volt	0,0023	
1,9 volt	0,0017	
2,0 volt	0,0010	(R = 300)

ganz analog den Versuchen an platiniertem Platin mit dem Unterschiede, dass bei platiniertem Platin k wieder rasch ansteigt, während bei grauem Platin das k abfällt. Zu bemerken ist, dass nach Benutzen des Platins ich durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nahezu den Wert für k erhielt, den ich mit einem mit O_2 beladenen platiniertem Platin gefunden hatte. Durch Erhitzen mit konzentriertem H_2SO_4 stieg k

von 0,0007 auf 0,0035

während ich an platiniertem Platin 0,0039 gefunden hatte. Diese Werte konnte ich jedoch an einem andern grauen Platinblech nicht mehr erhalten. Ich habe eine grosse Anzahl von Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 an grauem Platin ohne Vorbeladung ausgeführt, da ich hoffte, mehrere Konstanten für die Reaktionsgeschwindigkeit zu finden, die den verschiedenen Platinoxyden zuzuschreiben wären. Anfänglich glaubte ich auch, hierin Erfolg zu haben, aus den zahlreichen Versuchen finde ich jedoch nur, dass man oft eine ungefähre Konstanz erhalten zu haben glaubt, die man bei Wiederholung des Versuches nicht wieder erhält. Ich will noch erwähnen, dass durch längeres Stehen im Wasser graues Platin sich erholt, d. h. nach Stehen im Wasser grössere Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

Ich will nochmals betonen, dass den in diesem Abschnitte gefundenen Resultaten keine grosse Bedeutung zukommt, da dieselben an anderen grauen Platinblechen nicht erhalten werden konnten; ich fand fast immer bedeutend niedrigere Werte.

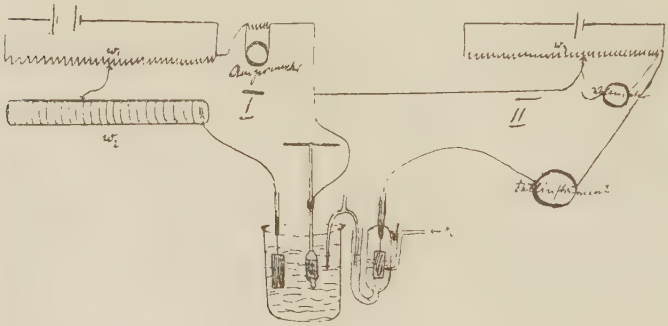
Bestimmung der Diffusionsschichtdicke.

Die Versuchsanordnung entsprach der von Merriam[1]) benutzten, nur wurde, da die Elektrode eine grosse Oberfläche (4 qcm) hatte, ihr Potential gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessen. Mit dem Elektrolyten stand die Wasserstoffbezugs

[1]) Z. f. Phys. Ch. 53 (1905) S. 235.

-elektrode durch einen Heber in Verbindung, der in der Hitze mit dickflüssiger, beim Erkalten erstarrender, durch Zusatz von Na_2SO_4 leitend gemachter Agaragarlösung gefüllt war. Die Resttrombestimmungen wurden in Jodlösungen ausgeführt, die ca. 166 g KJ im Liter enthielten, also inbezug auf KJ $\frac{1}{1}$ normal waren. Die Messungen wurden folgendermassen ausgeführt.

Während Stromkreis I stromlos ist, reguliert man im Stromkreis II den Widerstand w_3 bis kein Strom durch das Nullinstrument fliesst. Das Voltmeter zeigt dann also die



Spannung einer Jod-KJlösung der betreffenden Konzentration gegen eine Normalwasserstoffelektrode. Nun legt man fallende Spannungen an die Hilfselektrode und reguliert die Widerstände im Stromkreis I, bis das Nullinstrument Stromlosigkeit anzeigt. Zu den verschiedenen Spannungen liest man die entsprechenden Stromstärken am Ampèremeter im Hauptstromkreis ab. Im folgenden sei nur eine Messung in extenso wiedergegeben.

e	i'
0,54	0,00
0,50	1,49
0,45	1,75
0,40	1,77

e	i'
0,35	1,79
0,30	1,79
0,25	1,79
0,20	1,78
0,15	1,80
0,10	1,80
0,05	1,81
0,00	1,85
— 0,05	2,20

Man sieht also, dass der Reststrom sich über ein recht weites Spannungsgebiet erstreckt; man braucht also nicht so viel Messungen auszuführen, es genügt, wenn man die Spannungen immer gleich um 0,10 volt ändert.

Die uns interessierende Diffusionsschichtdicke können wir aus dem Reststrome i mittels der Formel

$$\delta = \frac{D \cdot O \cdot c}{86400 \cdot i \cdot a}$$

berechnen. O ist die Oberfläche der Elektrode, a das elektrochemische Aequivalent des Jodes — 0,001313, c die Jodkonzentration pro ccm der Lösung, die durch Titration mit einer eingestellten Thiosulfatlösung festgestellt wurde. D der Diffusionskoeffizient von Jod in $\frac{1}{1}$ KJlösung wurde, wie die später angegebenen Versuche zeigen werden, zu 0,88 gefunden. In folgender Tabelle sind die berechneten Diffusionsschichtdicken aus den Restströmen bei einer Temperatur von 18° für verschiedene Jodkonzentrationen zusammengestellt.

R = 200	R = 300
δ = 0,00430	δ = 0,00333
0,00433	0,00329
0,00437	0,00330

R = 400	R = 500
δ = 0,00298	δ = 0,00265
0,00702	0,00271
0,02299	0,00274

Aus diesen Zahlen finden wir folgende Mittelwerte:

R	δ
200	0,00433
300	0,00331
400	0,00300
500	0,00270

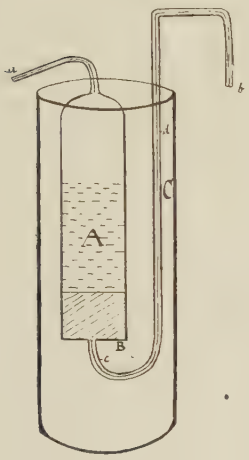
Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus δ und k wollen wir später nach der direkten Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, zu der wir jetzt übergehen wollen, vornehmen.

Direkte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

Die direkte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde in einem Apparate vorgenommen, den Ostwald und Luther angegeben haben. Zu dem Diffusionsrohr A wurde ein Rohr von möglichst regelmässigem Querschnitt ausgesucht, der Boden B des Gefässes möglichst eben gemacht und an diesen die Kapillare C angesetzt. Der Apparat wurde mit 60 ccm Wasser gefüllt, sodann brachte man ihn in ein mit Wasser gefülltes Becherglas. Zur Temperaturregulierung diente eine Messingschlange, durch die man während des Versuches Wasser durchströmen liess. Die Dauer der Versuche betrug 4—6 Tage: die Temperatur wurde zirka alle 3 Stunden abgelesen, änderte sie sich stärker als um 1°, so wurde der Versuch verworfen.

Durch vorsichtiges Blasen bei a wurde, nachdem die 60 ccm Wasser, die der Apparat enthielt, die Temperatur des Wasserbades angenommen hatten, das Wasser bis nach b gedrückt,

der Druck aufgehoben, und nun sofort die Oeffnung b in einen kleinen mit der ebenfalls vorgekühlten Lösung, dessen Diffusionskoeffizient bestimmt werden sollte, gefüllten Messzylinder getaucht. Infolge des Niveauunterschiedes wird nun das Wasser in A langsam — die Geschwindigkeit des Ueberströmens kann man durch Heben und Senken des Messzylinders regulieren — unterschichtet, bis die gewünschte Anzahl ccm (20 ccm) in das Gefäss übergetreten sind. Nach Entfernen des Messzylinders saugt man ein wenig bei a an, alsdann steht das Niveau in der Kapillare, z. B. bei d. Nun wird vorsichtig bei a gesaugt, bis das Kapillarniveau auf c gesunken ist. Alsdann schliesst man die Oeffnung b mit Quecksilber. Nach beendetem Versuche wurde durch vorsichtiges Blasen bei a die einzelnen Schichten in 20 ccm fassende, mit einer Marke versehene Kölbchen abgelassen und zur Kontrolle auch das Gewicht der abgelassenen Lösung bestimmt. Man fand aus den Versuchen mit Hilfe der Stefanschen Tabellen folgende Werte:



Substanz	Konzentration	t	D_t gef.	D_{18^0} extrap. pro Grad 2,5%
CH_3COOH	ca. $^2/_3$ normal	10,5	0,65	0,78[1])
„	„	10,5	0,66	0,79[1])
H_2O_2	ca. $^1/_{10}$ normal	11,0	0.97	1,16
„	„	10,5	0,99	1,18
„	„	11,5	0,98	1,15
J in $^1/_1$KJ; die Lösung diff. in $^1/_1$KJ lösung	ca. $^1/_{20}$ normal	11,0°	0,74	0,88
	„	11,0°	0,74	0,88
	„	13,4°	0.81	0,90

[1]) Die Zahlen von Oeholm, Z. f. Phys. Ch. 50 (1905) S. 326. geben für die obige Konz. und Temp. von 18° inter- resp. extrapoliert für CH_3COOH den Diffussionskoeffizienten D = 0.81 einen Wert, der nur um 2% von dem von mir gefundenen abweicht

Aus den für $t = 18^0$ extrapolierten Werte für den Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffsuperoxydes finden wir den Mittelwert

$$D = 1{,}16 \frac{qcm}{Tag}$$

In folgendem wollen wir nun D aus den gefundenen δ und k Werten berechnen.

Für k in absolutem Masssysteme hatten wir folgende Werte gefunden:

R	200	300	400	500
höchster k Wert in abs. Masssyst.	0,00372	0,00503	0,00599	0,00684
1. konstanter k Wert	0,00312	0,00406	0,00455	0,00516
2. konstanter k Wert	0,00292	0,00376	0,00410	0,00455
δ in cm	0,00433	0,00331	0,00300	0,00270

Wir hatten früher gesehen, dass, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit am Platin im Verhältnis zur Diffusion sehr gross ist, wir den Diffusionskoeffizienten aus k und δ mit Hilfe der einfachen Gleichung

$$k = \frac{D}{\delta},$$

also $D = k \cdot \delta$ berechnen können, wenn alle Grössen in absolutem Masse ausgedrückt werden. Da D in absolutem Masse sehr klein sein würde, drückt man D aus in

$$\frac{ccm}{Tage};$$

wir finden dann also D

$$D = 86400 \cdot k \cdot \delta$$

Wenn wir diese Rechnung ausführen, so finden wir für die verschiedenen k Werte folgende Werte für die Produkte $86400 . k . \delta$

R	aus den höchsten k Werten	aus den 1. Konstanten	aus den 2. Konstanten
200	1,41	1,17	1,09
300	1,44	1,16	1,07
400	1,55	1,18	1,05
500	1,58	1,20	1,03

Wie wir aus der Tabelle sehen, differieren nur die aus den höchsten k Werten berechneten Produkte recht stark. Ich hatte schon bei den Bestimmungen von k früher mitgeteilt, dass man nicht immer bei Versuchen mit H_2 beladenen, platinierten Platin die höchsten Werte erhielt, sondern oft gleich die konstanten, niedrigeren Werte. Es ist sehr wahrscheinlich, dass also auch von dem mit H_2 beladenen Platin kleine Platinteilchen abgeschleudert werden, die ihrerseits das H_2O_2 ebenfalls katalysieren und also eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der gegebenen Oberfläche vortäuschen. Als ich nun, um zu sehen, ob diese Erklärung zutrifft, an das Platin eine sehr hohe kathodische Spannung anlegte, so dass sehr heftige Gasentwicklung auftrat, erhielt ich nicht mehr die früher gefundenen, zu hohen Werte, sondern die der ersten Konstanz. Die Werte D, die wir aus den bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten erhaltenen ersten Konstanz berechnen, stimmen bis auf 3% überein.

Aus den vier gefundenen Werten

1,17
1,16
1,18
1,20

erhalten wir für den Diffusionskoeffizienten des H_2O_2 den Mittelwert

$$1{,}18 \frac{\text{qcm}}{\text{Tage}}$$

während direkte Messungen

$$1{,}16\frac{\text{qcm}}{\text{Tage}}$$

ergeben hatten.

Das Produkt aus den zweiten konstanten k Werten (durch Erhitzen des Platin mit konz. H_2SO_4 wurde wieder der erste Wert erhalten) und der Diffusionsschichtdicke sinkt mit steigender Rührgeschwindigkeit, wie wir es nach der Theorie auch erwarten sollten, wenn die chemische Reaktionsgeschwindigkeit nicht unendlich gross im Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit ist. Mittels dieser Zahlen können wir, wenn die Zersetzung des H_2O_2 eine monemolekulare Reaktion ist, leicht die chemische Reaktionsgeschwindigkeit in absolutem Masse mit Hilfe der S. 10 abgeleiteten Formel

$$k = \frac{D \,.\, k'}{D - k' \,.\, \delta}$$

berechnen; in dieser Formel bedeutet k die chemische, und k' die gemessene Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante.

R	k'	δ	k
200	0,00292	0,00433	0,039
300	0,00376	0,00331	0,042
400	0,00410	0,00300	0,041
500	0,00445	0,00270	0.037

Die Werte für k differieren zwar um ca. 10 % im Maximum, doch ist die Uebereinstimmung in Anbetracht der mässigen Genauigkeit der Versuche recht befriedigend. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit an mit H_2O_2 längere Zeit vorbehandelten platiniertem Platin — man kann wohl mit Sicherheit auf die Bildung eines in konz. H_2SO_4 löslichem Platinoxydes schliessen — ist 10 mal so gross, als die Diffusionsgeschwindigkeit.

B) Auflösungsgeschwindigkeit von Kupfer in Jodkaliumjodidlösungen.

Die Auflösung von Kupfer in Kaliumjodid enthaltenen Jodlösungen untersuchte ich, weil sie gutgeeignet schien zur Prüfung der Diffusionstheorie, denn der Reststrom, ein Vorgang, der ausschliesslich durch Diffusion bestimmt wird, kann mit derselben diffundierenden Substanz, dem Jode, gemessen werden. Wenn die Auflöung im Vergleich zur Diffusion sich unendlich rasch vollzieht, so wird die Auflösung nur durch die Geschwindigkeit der Diffusion, ganz, wie beim Reststrom, bestimmt. Wie wir früher gesehen haben, muss dann die Reaktionskonstante $k = \frac{D}{\delta}$ sein. Da uns die Bestimmung des Reststromes den Wert für $\frac{D}{\delta}$ liefert, brauchen wir nicht den Wert für den Diffusionskoeffizienten des Jodes zu kennen.

van Name und Graham Edgar[1]) haben die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Metalle in Kaliumjodid enthaltenen Jodlösungen untersucht, jedoch keine absoluten Messungen ausgeführt. Ich werde im Laufe der Arbeit auf diese Untersuchung noch zu sprechen kommen.

Die ersten Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Auf Glas aufgeschmolzene Platinbleche, wie die, welche in den früheren Versuchen benutzt worden waren, wurden elektrolytisch verkupfert. Der Kupferniederschlag war fast immer etwas körnig und unregelmässig. Die Reaktionskonstante k der Auflösung können wir mit Hilfe der früher abgeleiteten Formel (6)

$$k = \frac{2{,}3 \cdot V}{0 \cdot t} \lg \frac{a}{a - x}$$

berechnen. a ist die zur Zeit 0 durch Titration mittels $Na_2S_2O_3$ festgestellte Jodkonzentration. Die verschiedenen Versuchsreihen bei denselben Rührgeschwindigkeiten stimmten schlecht überein, so dass ich dazu überging, mir aus Kupferrohr Elektroden anfertigen zu lassen, die in Form und Oberfläche

[1]) Z. f. Phys. Ch. 73 (1910) S. 97.

völlig den Platinelektroden glichen. Das Kupferrohr, das auf dem Glase frei beweglich ist, wird mittels Siegellacks am Glase befestigt. Vor Benutzung des Kupfers wurde dieses mit feinem Schmirgelpapier geglättet. Auch bei diesen Versuchen liess sich keine Konstanz erzielen. Schon nach kurzer Dauer des Versuches zeigten sich typische Aetzfiguren. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm rasch ab. Um nun zu sehen, ob vielleicht reproduzierbare höchste Werte erhalten werden können, wurde das Kupfer, auf dem sich Aetzfiguren zeigten, vor jedem Versuche mit Stahl geglättet. Ich erhielt, wie folgende Tabelle zeigt, gut reproduzierbare Zahlen für die ersten Reaktionsgeschwindigkeiten aus verschiedenen Versuchsreihen.

800 g KJ in Liter $\frac{n}{20}$ Jodlösungen $t = 18{,}0^0$

R = 200	R = 300	R = 400	R = 500
0,00258	0,00314	0,00380	0,00452
0,00259	0,00324	0,00370	0,00450
0,00251	0,00316	0,00371	
0,00259	0,00312	0,00375	

Ich musste in so stark konzentrierten KJ Lösungen arbeiten, da bei schwächeren Lösungen das Kupfer durch das gebildete Kupferjodür teilweise abgedeckt wurde und deshalb brauchbare Zahlen nicht erhalten werden konnten. Ich habe gefunden, dass ich nur in Lösungen arbeiten konnte, die wenigstens 600 g KJ im Liter Lösung enthielten. van Name und Edgar, die bei einer Temperatur von 25° arbeiteten, konnten noch gute Versuche in einer Lösung, die 400 g KJ im Liter enthielt, ausführen.

In folgendem gebe ich einige Versuchsreihen wieder.

R = 200 Lösung enthält 800 g KJ im Liter $t = 18{,}0^0$

t	V	c	k
Min.	ccm	Jodkonz.	
0	220	42,63	
28	210	39,25	0,00258
33	200	35,56	0,00249
37	190	31.34	0,00249

t	V	c	k
0	220	45,79	
20	210	43,24	0,00251
28	200	39,78	0,00248
34	190	36,10	0,00226
40	180	32,43(?)	0,00201(?)
41	170	28,30	0,00234
0	190	45,42	
36	180	40,10	0,00259
37	170	35,49	0,00235
34	160	31,56	0,00230

R = 300 Lösung enthält 800 g KJ im Liter t = 18,0°

t Min.	V ccm	c Jodkonz.	k
0	220	45,02	
29	210	40,52	0,00312
31	200	36,08	0,00312
34	190	31,58	0,00312
0	220	47,71	
21	210	44,31	0,00324
25	200	40,69	0,00271
29	190	37,11	0,00252
36	180	32,82	0,00256
0	210	46,92	
22	200	43,35	0,00314
25	190	39,88	0,00278
29	180	35,32	0,00264
0	220	44,66	
22	210	41,40	0,00316
25	200	38,09	0,00278
29	190	34,96	0,00234
36	180	30,97	0,00249

Ich will noch erwähnen, dass die verschiedenen Versuchsreihen bei einer und derselben Rührgeschwindigkeit mit verschiedenen Cu Elektroden erhalten wurden. Sobald nämlich das Kupferrohr so stark aufgelöst war, dass das Glas über das Kupfer merkbar hinausragte, wurde eine neue Kupferelektrode für die Versuche verwandt.

Da van Name und Edgar eine sehr gute Konstanz in den einzelnen Versuchsreihen erhalten hatten, war es von Interesse, festzustellen, ob sich vielleicht schliesslich auch eine Konstanz einstellte. Ich führte eine Anzahl von Versuchen an stark angeätztem Kupfer aus und fand ziemlich gute Konstanz

R = 200		t = 18,0 °
0,00208	0,00203	0,00198
0,00200	0,00208	0,00195
0,00199	0,00194	0,00197

Man sieht also, dass diese Reaktionskonstante um ca. 20 % kleiner ist, als der höchste gemessene Wert (0,00259). Es ist höchst warscheinlich, dass van Name und Edgar in ihren Versuchen diese um 20 % geringere Reaktionskonstante gemessen haben. Das mit veränderter Oberflächenbeschaffenheit die Auflösungsgeschwindigkeit sich ändert, kann zwei Ursachen haben; entweder nimmt δ mit wachsender Rauhigkeit zu, oder es wird, was mir wahrscheinlicher scheint, die Oberfläche durch Adsorption verkleinert.

Im ersten Teile dieser Arbeit ist die Bestimmung der Diffusionsschichtdicke mittels Reststroms beschrieben worden.

$$i = \frac{86400 \cdot a \cdot \delta}{D \cdot O \cdot c}$$

a elektrochemisches Aequivalent des Jodes,

c Jodkonzentration pro ccm der Lösung.

Ich versuchte vergeblich, die Kupferelektroden elektrolytisch mit einem metallischen, glatten Platinüberzug zu versehen; es machte schon grössere Schwierigkeit, überhaupt einen festhaftenden Ueberzug zu erhalten; deshalb mass ich dem Reststrom an platinierter Platinelektrode von gleicher

Form und Oberfläche, wie die Kupferelektroden. Die Lösungen enthielten, wie bei den Auflösungsversuchen, 800 g KJ im Liter Lösung; auch die Jodkonzentration war annähernd die gleiche.

Ich fand für den Wert der, wenn die Diffusion des Jodes in Kaliumjodidlösung der allein massgebende Vorgang der Kupferauflösung ist, gleich k sein muss, folgende Werte

800 g KJ im Liter; $t = 18{,}0^{\circ}$

R	$\frac{D}{\delta \cdot 86400}$	Mittelwerte
200	0,00317	
	0,00320	0,00320
	0,00322	
300	0,00399	
	0,00400	0,00399
	0,00398	
400	0,00484	
	0,00483	0,00476
	0,00465	
500	0,00529	
	0,00550	0,00541
	0,00543	

In folgender Tabelle sind die Mittelwerte von

$$\frac{D}{86400 \cdot \delta}$$

und der höchsten k Werte zusammengestellt,

R	k	$\frac{D}{\delta \cdot 81400}$	$\frac{k}{\frac{D}{\delta \cdot 86400}}$
200	0,00257	0,00320	$0{,}80_3$
300	0,00317	0,00399	$0{,}79_5$
400	0,00374	0,00476	$0{,}78_5$
500	0,00451	0,00541	$0{,}83_4$

Wir sehen also, dass k nicht gleich

$$\frac{D}{\delta \cdot 86400}$$

ist, die Auflösung demnach nicht nur durch die Diffusion des Jodes bestimmt scheint. Vielleicht finden wir eine Erklärung für diese Abweichung, wenn wir den Vorgang der Auflösung näher betrachten. Das Jod bildet mit dem Kupfer in Wasser schwerlösliches Kupferjodür, das sich in Kaliumjodid zu einem Komplexsalz löst. Man sollte eigentlich annehmen, dass in so stark konzentrierten KJ Lösungen, in denen ich die Auflösung von Kupfer untersuchte, das zur Lösung von Cu J benötigte Kaliumjodid genügend rasch diffundiert. Es ist nun aber bekannt, dass Kupfersalze recht langsam diffundieren. Auch bemerkte ich, als ich in Lösungen arbeitete, die 400 g KJ im Liter enthielten, dass das Cu sich teilweise mit einem weissen Niederschlage von Kupferjodür bedeckte. Es wird also wahrscheinlich auch bei diesen konzentrierteren Lösungen in der Nähe des Kupfers die Cu J-Konzentration zu gross, als dass alles Cu J in Lösung gehen kann. Dass die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit um ca. 20 % geringer ist als die theoretisch berechnete, liesse sich auch folgendermassen erklären. Im Anfange des Versuches diffundiert das Jod in eine KJ Lösung; diesen Vorgang messen wir mittels Reststroms; alsbald jedoch befindet sich am Cu ausser der Kaliumjodidlösung eine Lösung von komplexem Kupferjodür; es wird also die Diffusion des Jodes in diese Lösung massgebend sein. Man sollte meinen dass die Diffusion ziemlich unabhängig ist von der Lösung, in die sie diffundiert. Dies ist aber keineswegs der Fall. In einem Anhange zeige ich, wie der Diffusionskoeffizient des Jodes abhängig ist von der Konzentration des Jodkalium. Das Resultat vorliegender Arbeit ist also der Nachweis, dass die Auflösung des Kupfers in Jodkalium enthaltenden Jodlösungen ein Diffusionsvorgang ist; dass ich eine um ca. 20 % geringere Auflösungsgeschwindigkeit fand, könnte, wie ich oben ausführte, seinen Grund darin haben, dass die komplexe Kupferjodürlösung langsamer wegdiffundiert, als Jodkalium-Lösung hindiffundiert, dass also am Kupfer die Kaliumjodid konzentration infolge der Anreicherung von Komplexsalz nicht hinreicht, um momentan das Cu J zu lösen.

Anhang.

Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des Jodes von der Konzentration an Kaliumjodid.

van Name und Edgar[1]) hatten in ihren Versuchen gefunden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Metalle (Ag, Cu, Zn, Cd und Hg) in gleich konzentrierten Kaliumjodidlösungen, die Jod enthalten, ziemlich gleich gross sind (Abweichungen nur höchstens 3%). Das für Cu gefundene Resultat, das die Auflösungsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Diffusion des Jodes bestimmt wird, gilt also allgemein für Metalle. Ferner hatten van Name und Edgar gefunden, dass eine Verdoppelung der KJ konzentration eine um zirka 10% höhere Auflösungsgeschwindigkeit ergab. Sie konnten qualitativ zeigen, dass Jod in konzentriertere Lösungen rascher diffundiert. Durch direkte Messung von Diffusionskoeffizienten wollen sie auch quantitativ den Einfluss der Kaliumkonzentration ermitteln. Diese Messungen sind recht zeitraubend. Sehr einfach lassen sich jedoch die Diffusionskoeffizienten von Jod in verschieden konzentrierte KJ Lösungen resp. ihre Verhältnisse durch Messen des Reststromes an den gleichen Elektroden finden, wenn wir die Viscosität, die sich beim KJ mit wachsender Konzentration bis zu Konzentrationen von 500 g im Liter nur wenig ändert,[2]) vernachlässigen.

Ich fand für $\frac{D}{\partial \cdot 86400}$ bei $t = 18{,}0°$

g KJ im l	R = 200	R = 300	R = 400	R = 500
100	0,00242	0,00305	0,00357	0,00404
200	0,00258	0,00322	0,00381	0,00445
300	0,00277	0,00351	0,00413	0,00466
400	0,00291	0,00360	0,00432	0,00480
500	0,00296	0,00370	0,00440	0,00496
800	0,00320	0,00399	0,00476	0,00541

[1]) l. c.

[2]) A. Sprung, Pogg. Ann. 159 (1876), S. 11.

Wir hatten im ersten Teile der Arbeit den Diffusionskoeffizienten des Jodes in $\frac{1}{1}$ KJ lösung zu 0,88 bestimmt. Wir wollen die obigen Zahlen auf diese Lösung beziehen.

		R = 200	R = 300	R = 400	R = 500
166 g KJ im Liter	$\frac{D}{\partial \cdot 81400}$ gemessen	0,00260	0,00325	0,00389	0,00437
	berechnet interpol. aus den Messungen 100 g u. 200 g	0,00252	0,00316	0,00374	0,00429

Wir wollen den letzteren Wert als Bezugswert benutzen. In folgender Tabelle ist der Diffusionskoeffizient für Jod aus den obigen Zahlen berechnet.

Diffusionskoeffizient des Jodes in Lösungen, die in 1 Liter a g KJ enthalten:

a	100 g	200 g	300 g	400 g	500 g	800 g
R = 200	0,86$_5$	0,92	0,99	1,04	1,06	1,15
R = 300	0,87	0,91$_5$	1,00	1,02$_5$	1,05$_5$	1,14
R = 400	0,86	0,91$_5$	0,99	1,04	1,06	1,14
R = 500	0,85	0,93$_5$	0,98	1,01$_5$	1,04	1,12
Mittelwerte	0,86	0,92	0,99	1,03	1,05	1,14

Eine Verdoppelung der KJ konzentration erhöht, wie wir aus obigen Zahlen sehen, den Diffusionskoeffizienten des Jodes um ungefähr 10%. Das gleiche Resultat fanden van Name und Edgar für den Einfluss der KJ konzentration auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

Für die Auflösung von Hg in Jodkaliumjodidlösungen fanden sie

g KJ	R = 170	R = 240
100	6,43	8,81
200	7.21	9,55
400	8,15	10,48
800		10,77

Dieser letzte Wert wurde aus den Versuchen mit Cu berechnet.

Um die Zahlen besser mit den von mir gefundenen Werten für D vergleichen zu können, nehmen wir an, dass die Auflösungsgeschwindigkeit D proportional sei.

Diffusionskoeffizient

g KJ	van Name und Edgar aus Auflösungsgeschw.		berechnet aus den Reststrom-bestimmungen
	R = 170	R = 240	
100	0,86	0,86	Bezugswerte
200	0,965	0,92	0,92
400	1,09	1,02	1,03
800		1,05	1,14

Aus den bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten von van Name und Edgar gefundenen Zahlen für die Auflösungsgeschwindigkeit sehen wir, dass mit steigender Rührgeschwindigkeit die Auflösungsgeschwindigkeit bei gleicher KJ Konzentration langsamer ansteigt; das gleiche Resultat müssen wir auch erhalten, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit nicht unendlich rasch im Verhältnis zur Diffusion erfolgt.

Die von mir für D gefundenen Werte sind merkwürdigerweise proportional den von van Name und Edgar für eine Rührgeschwindigkeit von 240 gefundenen Auflösungsgeschwindigkeiten; nur die Werte in 800 g KJ im Liter enthaltenden Lösungen stimmen garnicht überein.

Der Diffusionskoeffizient einer 800 g KJ im Liter enthaltenden Jodlösung wird sicher kleiner sein, als der aus den Reststrombestimmungen zu 1,14 berechnete Wert infolge der bedeutend grösseren Viscosität einer so konzentrierten Lösung.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Nernst'sche Diffusionstheorie für heterogene Reaktionen an der Platinkatalyse des H_2O_2 geprüft und sehr gut bestätigt.

   Der Diffusionskoeffizient einer $\frac{n}{20}$ H_2O_2 wurde direkt bestimmt zu $1{,}16\frac{qcm}{Tage}$ und nach der Theorie zu $1{,}18\frac{qcm}{Tag}$ berechnet.

2. wurde eine Berechnung für Reaktionen in heterogenen Systemen ausgeführt, in denen die chemische Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr gross im Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit ist.
3. wurde eine solche chemische Reaktionsgeschwindigkeit berechnet und die abgeleitete Formel ziemlich gut bestätigt.
4. wurde für die Auflösung von Kupfer in Kaliumjodid enthaltenden Jodlösungen die Nernst'sche Diffusionstheorie ebenfalls bestätigt und für die gefundene Abweichung eine recht wahrscheinliche Erklärung gegeben.
5. wurde aus Reststrombestimmungen die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit steigendem KJ gehalt bestimmt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Harry Heymann, wurde am 5. August 1882 zu Charlottenburg geboren als Sohn des Banquiers Moreau Heymann und seiner Frau Anna geb. Fichtenholz; ich bin jüdischer Konfession.

Ich besuchte das Friedrichs-Realgymnasium bis zur Obersekunda, darauf das Falk-Realgymnasium, an dem ich Ostern 1904 das Abiturientenexamen bestand. Im Sommer 1904 studierte ich in Genf, im Sommer 1905 in Strassburg, im Wintersemester 1904/1905 und seit Michaelis 1905 auf der Universität Berlin. Ich beschäftigte mich vorwiegend mit Physik und Chemie.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 27. Februar 1911.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Braun, Duparc, E. Fischer, Graebe, Guye, van't Hoff, Liebisch, Löb, Nernst, Riehl, Stock, Thiele, Warburg.

Allen meinen Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Dr. Nernst, bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.